

光谱法测量低压热喷涂等离子体的电子温度和电子密度

孙成琪^{1,2} 高阳¹ 杨德明¹ 何坤¹

¹大连海事大学交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026

²广东海洋大学航海学院, 广东 湛江 524088

摘要 发射光谱研究是热喷涂等离子体诊断的一种重要的方法。通过使用发射光谱测量氩原子在 763.51 nm 和 772.42 nm 处谱线辐射强度的信息,采用双谱线法计算低压热喷涂等离子体射流的电子温度,研究氩气流量 40 L/min、氢气流量 15 L/min,不同的弧电流和不同的探测距离条件下,低压热喷涂等离子体射流中电子温度的变化情况。通过使用 H_{β} 谱线的 Stark 展宽计算热喷涂等离子体射流的电子密度,研究不同探测距离对电子密度的影响。结果表明,电子温度随等离子体功率的增加而增加,同时也发现随着距喷枪出口轴向探测距离的增加(150~450 mm),电子温度逐渐减小;当探测距离从 100 mm 增加时等离子体的电子密度显著下降,随后,电子密度变化不大。

关键词 光谱学;热喷涂;等离子体射流;发射光谱;电子温度;电子密度

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.043001

Spectroscopic Method for Measuring Electron Temperature and Electron Density of Thermal Spray Plasma

Sun Chengqi^{1,2} Gao Yang¹ Yang Deming¹ He Kun¹

¹Transportation Equipment & Ocean Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning 116026, China

²Navigation College, Guangdong Ocean University, Zhanjiang, Guangdong 524088, China

Abstract Emission spectroscopy is an important method for plasma diagnostics. The intensity ratio of spectrum lines at 763.51 nm and 772.42 nm is used to estimate the electron excited temperature of the thermal plasma jet under the low pressure plasma spray. Impact of different power levels and detection distance on the electron temperature in the thermal spray plasma jet under Ar/H₂ flow rate of 40 L/min/15 L/min is investigated. Electron number density of the plasma jet is determined using stark broadening of H_β, impact of changes of the detection distance is also studied. An increase in input power considerably increases the electron temperature, while it is found that electron temperature decreases with detection distance from nozzle exit increasing from 150 mm to 450 mm, and the increase of detection distance from 100 mm can remarkably reduce the electron number density. After that, there is little change of electron number density.

Key words spectroscopy; thermal spray; plasma jet; emission spectroscopy; electron temperature; electron density

OCIS codes 300.2140; 300.6210; 300.6170

1 引言

低压等离子体喷涂(LPPS)是在 20 世纪 80 年代发展起来的,是为了克服大气等离子喷涂金属基涂层,尤其是采用钛、MnCrAlY 等材料时喷涂过程中金属粒子的氧化而开发的一种新技术。与传统的大气等离子体

收稿日期: 2014-09-03; 收到修改稿日期: 2014-11-09; 网络出版日期: 2015-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(51172033)、大连海事大学船舶机修造工程交通行业重点实验室开放课题(CJXZ201303)、中央高校基本科研业务费专项资金(3132014078,3132014323)

作者简介: 孙成琪(1979—),男,博士研究生,讲师,主要从事采用原子发射光谱研究热喷涂等离子体射流特性等方面的研究。E-mail: 46792393@qq.com

导师简介: 高阳(1958—),男,博士,教授,主要从事热喷涂等离子体射流特性方面的研究。

E-mail: gaoyang@dlnu.edu.cn(通信联系人)

喷涂相比, 低压等离子体喷涂的合金涂层结合强度大于 80 MPa, 孔隙率通常低于 1% 或 2%^[1], 低压等离子喷涂的环境压力一般为 5~10 kPa, 环境的低压使喷枪喷出的等离子体高温区域得到延长, 并提高了等离子体射流的速度, 同时等离子体射流密度变小, 喷枪外部等离子体的加热能力降低^[2], 在一定条件下喷涂合金粉末材料可以形成等轴晶涂层, 明显区别于大气等离子喷涂的层片状组织^[3]。

热喷涂等离子体焰流的温度高达 18000 K, 远远高于传统的非冷却式温度传感器热电阻和热电偶的测量范围^[4]。热等离子体射流特性诊断的主要方法有焓探针法、静电探针法和光谱法等。Gindrat^[5]对低压等离子体射流特性的研究发现, 低压条件下粒子的平均自由程甚至大于静电探针的尺寸, 不能对低压热等离子体中的电子密度和温度进行准确测量; 另外, 使用焓探针法测量低压等离子体射流时, 探针前会形成激波, 目前还无法对测量数据进行合理解释。因此, 对等离子体射流的诊断多采用非接触式发射光谱法, 通过测量热等离子体连续发射谱线的相对强度, 可以得到热等离子体射流中的电子温度^[6-7], 使用特征谱线的展宽可以计算出等离子体的电子密度^[8-9]。

采用光谱法对等离子体的诊断已经进行了很多研究, 周学铁等^[10]采用 Cu 原子的 VI 特征谱线对电磁/电热-化学等离子体的电子温度进行了测量和计算, 董丽芳等^[11]设计了水电极放电装置, 采用发射光谱法对产生的等离子体的分子振动温度、电子平均能量和电子激发温度等随气压的变化情况进行了研究。Semenov 等^[12]采用多谱线斜率法, 使用 Ar I 原子谱线计算了大气压力下直流电弧等离子体射流中的轴向和径向电子温度。徐伟等^[13]测量了碳 227.1 nm 谱线的线形分布, 通过选点拟合得出辐射粒子的离子温度和旋转速度径向分布。但是, 有关低压热喷涂等离子体射流光谱诊断的研究少见报道。

本文用发射光谱法对低压下热喷涂等离子体射流中电子温度的测量原理进行了分析, 研究了不同功率和不同探测距离条件下电子温度及电子密度的变化, 为进一步了解低压电弧热等离子体的射流特性提供参考。

2 实验方法和装置

实验中使用大连海事大学热喷涂研究中心的超低压等离子体喷涂与沉积系统, 喷枪由涂钍钨阴极、铜阳极和一个喇叭形的喷嘴构成, 阳极和喷嘴是分开的, 阳极直径为 6 mm, 长度为 20 mm, 阳极与喇叭形的喷嘴中间有绝缘层相连接^[2]。图 1 为低压下等离子体焰流照片, 低压环境下, 等离子体的射流发生膨胀, 使喷枪喷出的等离子体射流延长。在实验中首先对低压喷涂室抽真空, 当真空室压力达到 1000 Pa 左右时, 向喷枪中通入氩气, 然后引弧, 并通入氢气, 氩气的作用是启弧并稳定喷嘴中的电弧, 但是热焓低, 而氢气具有高的热导率, 热焓高, 可以增强颗粒的传热效果, 实验使用的氩气流量为 40 L/min, 氢气流量为 15 L/min, 等离子炬的输出功率为 23.2、29、34.8、40.6 kW, 探测位置距喷枪出口轴向距离为 150、200、250、300、350、400、450 mm。研究不同输入功率和探测距离下, 低压等离子炬中电子温度的变化。详细喷涂参数如表 1 所示。



图 1 低压下等离子体射流的照片

Fig.1 Photograph of plasma jet under low pressure

表 1 实验条件

Table 1 Experiment condition

Parameter	Value
Chamber pressure /Pa	1000~5000
Current /A	400, 500, 600, 700
Voltage /V	58
Power /kW	23.2, 29, 34.8, 40.6
Ar flow rate /(L/min)	40
H ₂ flow rate /(L/min)	15
Detection distance /mm	150, 200, 250, 300, 350, 400, 450

低压热喷涂等离子体射流中光谱诊断系统如图2所示,图中发射光谱仪使用荷兰爱万提斯公司生产的AvaSpec-2048-4-USB2四通道光纤光谱仪,光谱仪的光栅波长测量范围为200~1020 nm,光栅的波长线数为1200 lines/mm,狭缝宽度为0.5 μm ,波长分辨率为0.2 nm。光谱仪带有前照式的电荷耦合元件(CCD)聚焦探测器(SonyILX-554B),其像素为4×2048 pixel。实验前使用标准光源AvaLight-HAL卤钨灯对光谱仪进行校正和标定,光纤探头固定在距离等离子体射流轴线60 cm处,通过三维行走装置可以上下移动等离子体喷枪,来获得喷枪出口不同轴向位置处的热等离子体发射光谱信息。采用Plasus SpecLine软件识别和评价从AvaSoft软件导入的光谱数据,并对各种原子和离子的峰值进行标定。

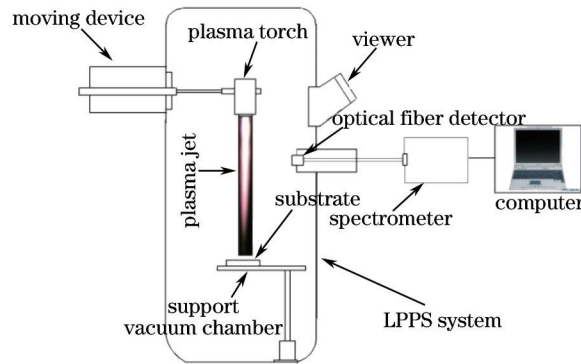


图2 光谱测量系统

Fig.2 Setup of the emission spectroscopy diagnostic system

图3为真空室压力1~5 kPa,氩气流量40 L/min,氢气流量15 L/min,电流500 A,探测距离250 mm条件时,所采集的使用Plasus SpecLine软件标定后的等离子体光谱信息,光谱图谱中显示了氩原子和氢原子辐射光谱谱线的辐射强度。

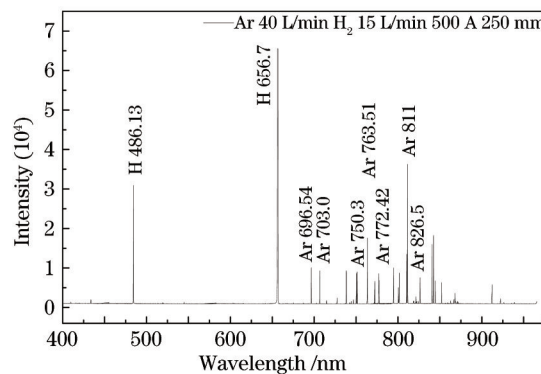


图3 低压下等离子体射流的发射光谱检测

Fig.3 Emission spectra of plasma jet under low pressure

3 电子温度的测量

在热喷涂等离子体中,各种原子、粒子和分子在各个能级上的分布状态是由等离子体射流中的电子温度和电子密度决定的,测量热等离子体电子温度的方法有绝对辐射系数法、多谱线斜率法和相对强度对比法^[4]。这里使用Ar I原子两条临近且能级差别较大谱线的相对强度对比来计算等离子体的电子温度。假定光源等离子体处于热平衡状态,那么各个能级的原子分布遵循玻尔兹曼定律,处于 j 能级的原子数为

$$N_j = \frac{g_j}{g_0} N_0 \exp(-E_j/kT), \quad (1)$$

式中 g_j 为原子处于 j 能级的统计权重, g_0 为原子处于基态的统计权重, N_0 为处在基态的原子总数, E_j 为 j 能级的激发能, k 为玻尔兹曼常数, T 为等离子体的激发温度。

设 j 为高能级, k 为低能级,电子由 j 跃迁到 k ,发射辐射。光谱谱线相对辐射强度,与处在 j 态的原子数目、 $j \rightarrow k$ 的跃迁几率以及辐射光子的能量($h\nu$)有关,一般可表示为^[4]

$$I_{jk} = N_j A_{jk} h\nu_{jk}, \quad (2)$$

式中 h 为普朗克常数, N_j 是处在 j 能级的原子数, A_{jk} 是一个原子由 j 能级跃迁到 k 能级的几率(每秒跃迁次数), ν_{jk} 是由 j 能级跃迁到 k 能级的辐射频率。

将(1)式代入(2)式得

$$I_{jk} = A_{jk} h\nu_{jk} \frac{g_j}{g_0} N_0 \exp(-E_j/kT). \quad (3)$$

由此可见,在一定的实验条件下,原子谱线的强度与光源等离子体中处于各个能级的该原子总数成正比。选择同种原子激发能差别较大的两条谱线(波长分别为 λ_1 和 λ_2)的相对辐射强度比值并取对数,得出等离子体的电子温度为

$$T_e = -\frac{E_1 - E_2}{k} \left(\ln \frac{A_1 g_1 \lambda_2 I_2}{A_2 g_2 \lambda_1 I_1} \right)^{-1}, \quad (4)$$

式中 I_1 和 I_2 为谱线的强度, λ_1 和 λ_2 为波长, g_1 和 g_2 为相应谱线上能级的统计权重, k 为玻尔兹曼常数, A_1 和 A_2 为相应能态上的跃迁概率, T_e 为电子的激发温度。用于估算电子温度所选择的 Ar 原子两条离得很近的谱线的激发能、统计权重和跃迁几率如表 2 所示。

表 2 氩谱线参数

Table 2 Parameters of Ar spectrum

λ / nm	E / cm^{-1}	g	A / (10^6 s^{-1})
763.51	106237.597	5	24.5±0.08
772.42	107496.463	3	11.7±0.05

图 4 为等离子体射流在喷枪出口不同轴向距离下电子温度随电流强度的变化趋势,氩气流量为 40 L/min,氢气流量为 15 L/min。探测距离为 250 mm 时,随着电流的增加,等离子体射流中电子温度从 1804.7 K 上升到 4046.4 K;探测距离为 450 mm 时,随着电流的增加,等离子体射流中电子温度从 1497.8 K 上升到 2071.4 K;可见距离喷枪出口处的轴向探测距离大于 350 mm 时,电流强度变化对等离子体电子温度的影响不大,但当探测距离小于 350 mm 时,随着电流强度的增加,电子温度明显增大,当电子温度接近 4000 K 时,电子温度增强的趋势变缓。图 5 为氩气流量为 40 L/min,氢气流量为 15 L/min,电流强度为 700 A 时,喷枪出口轴向探测距离对等离子体射流电子温度的影响,探测距离为 150 mm 时,等离子体射流的电子温度为 4676.6 K,探测距离为 200 mm 时,等离子体射流的电子温度为 4668.1 K,等离子体的电子温度基本没有变化,当探测距离大于 200 mm 时,随着距离的增加,电子温度迅速降低,探测距离为 400 mm 时,电子温度为 2225.7 K。电流强度增加,喷枪的输入功率增加,等离子体射流获得的能量增加,等离子体射流中电子-电子-原子三体碰撞增强,所以等离子体的电子温度会随着电流强度的增加而显著增加。随着探测距离的增加,一方面等离子体射流扩散加剧导致射流的能量密度降低,等离子体中三体碰撞几率减小,距离喷枪出口轴向距离越远,等离子体射流的膨胀越剧烈,所以电子温度会降低;另一方面周围冷环境的影响也会加剧等离子体射流的电子

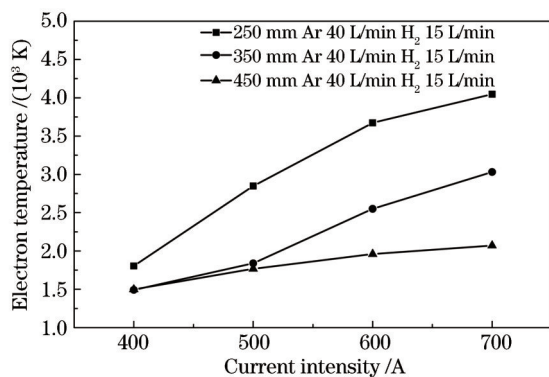


图 4 不同探测距离下温度随电流的变化趋势

Fig.4 Evolution of temperature with current intensity under different distances

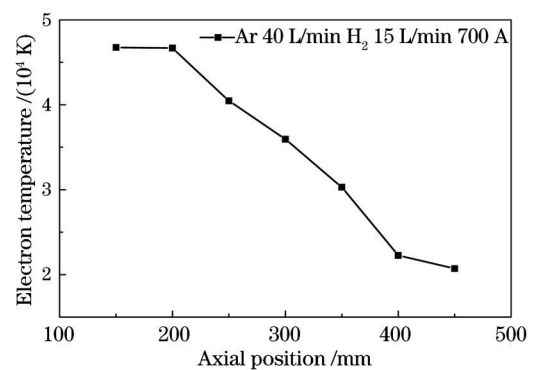


图 5 探测距离对电子温度的影响

Fig.5 Influence of detection distance on electron temperature

温度降低。

图6给出了不同探测距离下氢原子在486.13 nm处发射谱线强度的变化,真空室气压为1~5 kPa,氩气流量为40 L/min,氢气流量为15 L/min,电流强度为700 A,探测距离间隔为50 mm。图中可见随着距离由300 mm逐渐增加到450 mm,氩原子发射光谱的辐射强度由39747.7下降到3216.3,这是因为距离喷枪出口越远,等离子体射流越加稀薄,电子-电子-原子之间的三体碰撞随着距离的增加逐渐减少。若选取单位体积内的粒子A、B为研究对象,则在单位时间内粒子A、B之间的碰撞频率存在以下关系^[4]:

$$v_{AB} = n_A n_B \pi d_{AB}^2 \bar{v}_r = n_A n_B \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}}, \quad (5)$$

式中 d_{AB} 为粒子A和B的半径之和(nm), \bar{v}_r 为气体运动速率(m/s), n_A 和 n_B 为粒子的数密度(m^{-3})。随着探测距离距喷嘴出口逐渐增加,等离子体焰流越来越稀薄,粒子的数密度下降,碰撞频率降低,导致原子发射谱线的强度变暗。

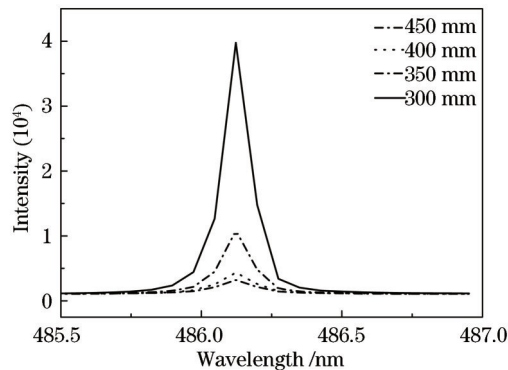


图6 同一位置时光谱强度随探测距离的变化

Fig.6 Change of spectral intensity with detection distance at the same wavelength position

图7给出了在氩气流量为40 L/min,氢气流量为15 L/min,与喷嘴出口轴向距离为250 mm处,不同电流下(400、500、600、700 A),786.13 nm处氢原子发射谱线强度的对比,不同电流下所产生的功率为23.2、29、34.8、40.6 kW。电流强度为400 A时,氢原子在786.13 nm处的辐射强度为2610.4,当电流强度增加到700 A时,氩原子的辐射强度增加到65430.8,可见电流强度的变化对辐射强度的影响相当大。其原因是随着电流强度的增加,等离子体焰流中的能量密度增大,激发态的粒子数增加,电子-电子-原子的三体碰撞加剧,导致辐射强度增加。

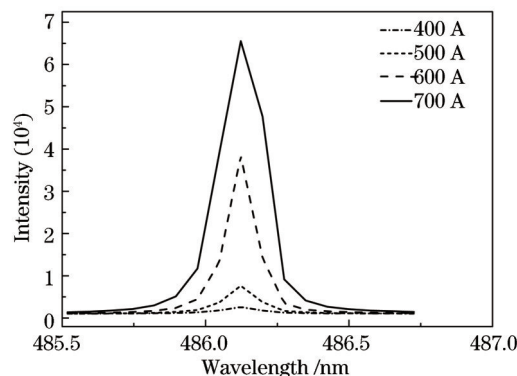


图7 同一位置时光谱强度随电流的变化

Fig.7 Change of spectral intensity with current intensity at the same wavelength position

4 电子密度的测量

电子密度是确定热喷涂的等离子体电离平衡与能量转移的一个非常重要的参数。在热等离子体中,由于存在大量的电子和离子并形成电场,使得Stark展宽成为了主要的加宽机制,而Stark展宽与等离子体是否处于局域热力学平衡状态无关,因此,对热喷涂等离子体来说,更适合使用Stark展宽来计算等离子体射

流中的电子密度。

一般来说,类氢原子中的 Stark 展宽与电子密度的关系为^[15]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2.5 \times 10^{-9} \alpha_{1/2} n_e^{2/3}, \quad (6)$$

式中 $\alpha_{1/2}$ 为形状因子, n_e 为电子密度, $\Delta\lambda_{1/2}$ 为半峰全宽。

对于低压热喷涂等离子体, Ovsyannikov 给出了采用 H_β 谱线的半峰全宽来计算电子密度的经验公式:

$$\lg n_e = 16.017 + 1.452 \lg \Delta\lambda_{1/2}. \quad (7)$$

Joshi 等^[16]分别使用(6)式和(7)式计算等离子体电子密度沿喷嘴出口轴向的变化情况,两种方法得到的结果较为一致。Joshi 等研究和分析了各种计算电子密度的方法,发现当电子密度大于 10^{14} cm^{-3} 时,可以看成处于局域热力学平衡状态的等离子体,当考虑仪器展宽和多普勒展宽时计算的电子密度相差在 3% 以内,这在研究射流的特性时是可以接受的。

使用(7)式来计算电子密度。图 8 为真空室压力为 1~5 kPa, 氩气流量为 40 L/min, 氢气流量为 15 L/min, 电流为 700 A 时距离喷枪出口轴向不同探测距离处的电子密度,从图中可以看出,当距离小于 250 mm 时,随着距离的增加,等离子体的电子密度迅速降低,然后随着距离的增加,电子密度略有降低,当距离大于 300 mm 时,距离的增加对等离子体电子密度的影响不大。由于低压环境使等离子体射流在喷枪出口迅速膨胀,等离子体射流可拉长到 800 mm 左右,随着距离的增加,喷枪出口处热等离子体的能量减少,等离子体的电子温度迅速降低,电子-电子-原子的三体碰撞减少,电子的扩散与复合导致了密度降低,电子密度会显著减小;当距离进一步增加时,电子密度反而没有明显的变化,甚至略有升高,原因是低压下的等离子体射流处于超音速状态,在 300 mm 位置时,等离子体射流正好处在激波的膨胀波状态,随后射流趋于层流状态,因此在 300 mm 时射流的电子密度最低。这可以用热焓探针测量的止滞压力进行验证。

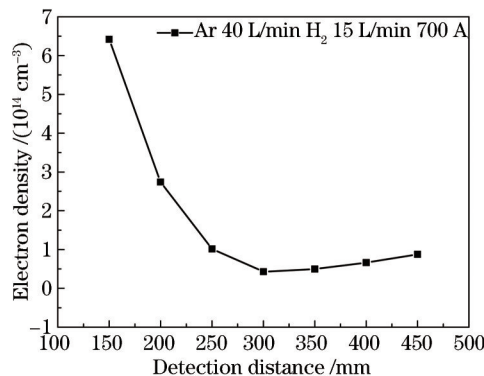


图 8 探测距离变化对电子密度的影响

Fig.8 Influence of detection distance on electron density

5 结 论

使用原子发射光谱法对低压等离子体射流的特性进行了研究。实验中,真空室的压力为 1~5 kPa, 氩气流量为 40 L/min, 氢气流量为 15 L/min, 通过改变电流强度和探测距离,测量低压下热等离子体焰流的辐射谱线,使用光谱相对强度对比法和 Stark 展宽法对等离子体的电子温度和电子密度进行计算和分析。

1) 在不同的探测距离下,随着电流的增加,等离子体的电子温度都会增加,但当探测距离小于 350 mm 时,随着电流强度的增加,电子温度显著增强,电流强度对电子温度的影响非常大。当探测距离为 450 mm 时,等离子体的电子温度会随电流强度的增加而略有增加。

2) 保持其他条件不变时,等离子体的电子温度会随着距离的增加而迅速降低。

3) 氢原子在 486.13 nm 处发射光谱强度随探测距离的增加而减小,随电流强度的增加而增大。

4) 电流强度为 700 A 时,通过 H_β 谱线的半峰全宽计算得到的电子密度在喷枪出口处随着距离的增加迅速降低,距离为 300~450 mm 时,等离子体的电子密度基本不变。

在该研究的基础上,未来可以对低压热喷涂等离子炬的焓值进行测量,并与光谱测量结果进行比较,研究低压下热等离子体偏离局域热力学平衡态程度,并与大气压力下的热等离子炬的特性进行对比;另外,由

于低压下热等离子体射流发生膨胀并延长,可以研究低压下热等离子射流的超音速特性,以及喷涂粉末时射流中的电子温度和密度是如何演变的。

参考文献

- 1 L Pawlowski. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings [M]. France: John Wiley & Sons, 2008: 301-325.
- 2 Y Gao, D Yang, J Gao. Characteristics of a plasma torch designed for very low pressure plasma spraying [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(3-4): 740-744.
- 3 D Yang, B Tian, Y Gao. The lamellar-equiaxed microstructural transition of 316L coatings by low pressure plasma spraying [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228: S72-S76.
- 4 Chen Xi. Heat Transfer and Flow in Thermal Plasma [M]. Beijing: Science Press, 2009: 34-43.
陈熙. 热等离子体的传热与流动[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 34-43.
- 5 M Gindrat. Characterization of Supersonic Low Pressure Plasma Jets [D]. Lausanne: Swiss Federal Institute of Technology, 2004: 97-128.
- 6 Li Yonghui, Dong Lifang. Spatial distribution of atmospheric plasma jet temperature [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4): 0430003.
李永辉, 董丽芳. 大气压射流等离子体温度空间分布[J]. 光学学报, 2013, 33(4): 0430003.
- 7 M Rajabian, D V Gravelle, S Vacquie. Measurements of temperatures and electron number density in an argon-nitrogen plasma jet generated by a dc torch-operation close to supersonic threshold [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2004, 24(2): 261-284.
- 8 N Zhang, F Sun, L Zhu, *et al.*. Electron temperature and density of the plasma measured by optical emission spectroscopy in VLPPS conditions [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(6): 1321-1327.
- 9 Li Xiafen, Zhou Weidong, Qian Huiguo, *et al.*. Electron temperature and density of soil plasma generated by laser ablation fast pulse discharge spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(11): 1130001.
李霞芬, 周卫东, 钱惠国, 等. 激光烧蚀脉冲放电激发的土壤等离子体电子数密度和温度的研究[J]. 光学学报, 2011, 31(11): 1130001.
- 10 X Zhou, Y Li, J Wang, *et al.*. The temperature measurement of the electrothermal-chemical launcher plasma by atomic emission spectroscopy [J]. Plasma Science, 2001, 29(2): 360-364.
- 11 Dong Lifang, Tong Guoliang, Zhang Yu, *et al.*. Study on plasma temperature of a large area surface discharge by optical emission spectrum [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(4): 919-921.
董丽芳, 全国良, 张玉, 等. 大面积沿面放电等离子体温度的光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(4): 919-921.
- 12 S Semenov, B Cetegen. Spectroscopic temperature measurements in direct current arc plasma jets used in thermal spray processing of materials [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10(2): 326-336.
- 13 Xu Wei, Wan Baonian. Spectroscopic method for measurement of plasma ion temperature and rotation velocity [J]. Acta Optica Sinica, 2003, 23(9): 1115-1118.
徐伟, 万宝年. 光谱法测量等离子体离子温度和旋转速度[J]. 光学学报, 2003, 23(9): 1115-1118.
- 14 Li Tingjun. Emission Spectroscopy Analysis [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1983: 21-45.
李廷钧. 发射光谱分析[M]. 北京: 原子能出版社, 1983: 21-45.
- 15 S Yugeswaran, V Selvarajan. Electron number density measurement on a DC argon plasma jet by stark broadening of Ar I spectral line [J]. Vacuum, 2006, 81(3): 347-352.
- 16 N K Joshi, S N Sahasrabudhe, K P Sreekumar, *et al.*. Axial variation of electron number density in thermal plasma spray jets [J]. European Physical Journal D, 2003, 26: 215-219.

栏目编辑: 吴秀娟